

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-018336

(43)Date of publication of application : 21.02.1981

(51)Int.CI.

H01J 1/30

(21)Application number : 54-092672

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.07.1979

(72)Inventor : FUTAMOTO MASAAKI
YUHITO ISAMU
KAWABE USHIO

(54) ELECTRON EMISSION CATHODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a high density and uniform electron beam by specifically designating the crystal direction of a needlelike chip axis and holding the needlelike chip on a supporter in order to facilitate cleaning the surface of the needlelike chip.

CONSTITUTION: The needlelike chip 1, consisting of a carbide or nitride single crystal whisker having a sodium chloride type crystal structure, is held by the conductive support 2. The orientation of the crystal axis of the needlelike chip 1 is designaed <111>. In an electron emission cathode with such a constitution, the cleaning of the needlelike chip 1 can be performed by heating it at a high temperature under a high vacuum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2000 Japan Patent Office

従来、FE管極として使用された材料としては前記の諸条件を満足する、タンクスナン的、炭素の、あるいは炭化ケイ素 (SiC) などの炭化物である。これらの材料の中で専ら実用に供せられているのは加工性の優れたWだけである。Wを用いたFE管極では、針状チップの軸方向への電子放射密度の大きさ $<310>$ や $<100>$ 方位を軸方向として持つ単結晶の針状チップが利用されている。このW-FE管極は 10^{-6} Torr 以下の超高真空でなければ安定に動作せず、さらに放射電流が特有な経時変化を示すため、FE管極の使用上、各種の制約がある。すなわち、電子ビームを放射開始した直後では放射電流の経時変化が大きいため電子ビームを利用できず、さらに数時間経過すると真空中の残留ガスのイオン・スペクタで針状チップ表面が荒れて電子ビームが変動するため、フラッシングにより針状チップ表面を再生する必要がある、といった問題点があつた。

本発明は前記従来技術の難点を解消した、使い易いFE管極の提供を目的とするものである。

(8)

を有すればよいが、通常は0.1μ以上で製造が容易である。長さの上限はその管極の通常の設計条件により定まる。

支持体の材料は普通は導電性の材料であり、当技術分野で周知のもの、例えば高触点金属、炭化物、酸化物、炭素等が用いられるが、特にガラス状炭素が好ましい。

電子放射材料で構成された針状チップと導電性支持体との接合方法にはスポット溶接、機械的圧着、接着材の使用等が知られており、本発明の電子放射管極はそのいずれでもよいが、特に接着材の使用が好結果を示す。接着材としてはガラス状炭素が好ましく、特に粉末状の炭化物もしくは酸化物、例えばTiC, ZrC, HfC, NbC, B₄C, ZrB₂, TiB₂, B₆Si, L₂B₆等を含むガラス状炭素が好ましい。

以上のように、本発明による電子放射管極は針状チップ、導電性支持体の他に、両者を結合する接合部を有することが好ましい。このよう、針状チップ、導電性支持体ならびに接着材を有する

(5)

特開昭56-18336 (2)

上記目的を達成するため、本発明による電子放射管極は、塩化ナトリウム (NaCl) 型結晶構造を有する炭化物または酸化物の単結晶ホイスカからなる針状チップおよび該針状チップを保持する支持体とを有し、且つ該針状チップの軸の結晶方位を $<111>$ とするものである。

上記単結晶ホイスカは塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または酸化物からなり、例えばTi, ZrもしくはHfの炭化物あるいは酸化物、前記炭化物の2種もしくは3種の固溶体、または前記酸化物の2種もしくは3種の固溶体等からなるものである。

一般にホイスカの直径は1000μ～500μの範囲で各種のものがあるが、本発明の電子放射管極はそのいずれの直径のホイスカを用いてもよい。しかし、ホイスカのより好ましい直径は20～150μの範囲であり、この範囲であれば管極型造過程において取扱いが容易である。また、上記ホイスカは導電性支持体上にマウントでき且つその先端を針状に成形するのに十分な長さ

(4)

電子放射管極の構造およびその製造方法の詳細については、日本特許出願明細書、特願昭52-143548に記載されており、そのまま本発明の電子放射管極に適用できる。

上記のように、本発明による電子放射管極は単結晶ホイスカからなる針状チップの軸方向が $<111>$ を有する方位を有するものであるが、これはこのような方位を有するホイスカは育成が容易であり且つ特に強い電子ビームが放射されるからである。

ところで、塩化ナトリウム (NaCl) 型の結晶構造を持つTi, Zr, Hf等の炭化物は良好な電気伝導性を示し、触点も高く、高硬度で、蒸気圧が低く、針イオン衝突性がWよりもはるかに大きい。さらに、炭化物は真空中の残留ガス (H₂, H₂O, COなど) との相互作用がWなどの純金属に比べて小さいため、安定な電子ビームを放射するFE管極材料になる。しかし、これらの炭化物は結晶構成そのものが困難をうえ、極めて硬いので針状チップに加工し難く、また、これらの針状チップ

(6)

を保持しあつ高圧に加熱できる結晶の構造が開発されていなかつたため、その電子ビーム放射特性は明らかにされていなかつた。とくにこれらの炭化物の単結晶を針状チップに使用したとき、電子ビームが軸方向に有効に放射される単結晶の方位すらも知られていなかつた。

FE 背極は使用の前に被覆表面の不純物を除去するため 2000℃ 以上に高圧に加熱される。このとき、針状チップ先端の形状は表面原子の移動再配列、あるいは蒸発のため変化する。この変化は結晶構造に依存して起こる。FE 背極の針状チップ先端から放射される電子ビームの分布は、結晶の仕事因数と形状に依存し、仕事因数が低くてチップ表面形状の局部曲率が小さい領域ほど高密度な電子ビームを放射することができる。したがつて望ましい針状チップの方位として、上記領域が針状チップ先端にくるように据ぶことが必要である。このようにすれば、電子ビームの結合せしも容易になり、装置の設計上都合がよい。

本発明者らの実験によれば、 $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ の結晶導

(7)

ス量の 8.0 ~ 9.5% とした。X 線回折による分析では $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ の組成は $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ であった。ホイスカーラーの成長方向は 4 種類あり、 $<100>$ と $<111>$ 、 $<110>$ 、 $<112>$ であつた。前者の二つの方位のものが優先的に成長した。ついで、フラン樹脂製の幅 1.0 mm、厚さ 0.4 mm、長さ 1.5 mm のフィラメントの中央部に、未硬化のフラン樹脂に -3.25 メッシュの $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ 粉末を約 4.0% 加えた接着剤で $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ ホイスカーラーを接着した。接着部を 200℃ で充分に加熱して硬化させた後、これを平底のグラファイトゴートに入れ、グラファイトブロックで押さえつけながら、真空中で 1700℃ まで加熱して炭化した。グラファイトブロックで押さえながら加熱したのは樹脂フィラメントが炭化すると変形するのを防止するためである。フィラメントと接着材に用いたフラン樹脂は炭化することによって緻密で機械的強度が大きいガラス状炭素に変化した。ガラス状炭素は通常の炭素材料に比べて比抵抗が高く、熱伝導率が小さいので、電子放射陰極の導電性フィラ

(8)

特開昭56- 18336 (3)

端を持つ炭化物の針状チップで電子ビームの放射強度を測定すると $<111>$ 方位に特に強い電子ビームが放射されることが明らかになつた。

$<111>$ なる結晶方位の帶方向を持つ炭化物の針状チップを用いた FE 背極は電子ビームを極めて有効に利用できるので、実用上、有用な電子放射陰極となり得るものである。

以上、主として炭化物について述べたが、窒化物についても同様のことが言える。

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

実施例 1

気相成長法によつて $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ のホイスカーラーを育成した。1300 ~ 1400℃ に加熱した電気炉内に基板として無色もしくはムライトを置き、 TiCl_4 、 CH_4 および H_2 から成る混合ガスを約 2 時間流すことによつて、太さ 5.0 ~ 8.0 μm の長さが数 mm の $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ ホイスカーラーを育成することができた。混合ガス中の TiCl_4 と CH_4 、との混合比 $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$ は体積比で 0.7 ~ 0.8 であり、 H_2 は全ガ

(9)

メントとして使用したとき針状チップを有効に加熱する上で望ましいものである。ついで、 $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ ホイスカーラーを沸騰と硝酸の混合比が 3:5 の沸騰液からなる電解液中で数 V の直電圧下の電解研磨によつて針状に加工し、針状チップが $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ ホイスカーラーから成る FE 陰極を作製した。第 1 図 (a) はこのようにして作成した電子放射陰極の形状を示す鳥瞰図であり、(b) はその断面図である。1 は $<111>$ 方位を持つ針状チップ、2 は導電性支持体、3 は接着材である。

このようを作つた。 $<100>$ と $<111>$ の 2 種類の結晶方位を持つ $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ の FE 陰極を真空装置に取付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。10⁻⁴ Torr の真空中で FE 陰極の炭素フィラメントに通電し、2000℃ 以上の温度に $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ 針状チップを加熱した後、FE 陰極に負の高電圧を印加し、対向して設けた発光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、第 2 図に示すように、 $<100>$ 方位の $\text{Ti}_{0.5}\text{C}$ の FE 陰極からは中央部が暗くて周辺部が明るい放射パターン (b) が、一方、 $<111>$ 方

00

位の $Ti_{0.1}C$ の PE 薄板の場合は中央部が明るい 3 回軸対称の放射パターン (b) が再現性よく得られた。放射パターンにおいて明るい部分は電子ビームが高密度に放射されていることに対応しており、 $<111>$ 方位の $Ti_{0.1}C$ 鈑状チップからはその軸方位に電子ビームが有効に放射されていることが確認された。第 2 図 (a), (b) において (100), (110) 等の記号はその部分の電子放射に寄与している結晶面を示す。また、放射された電子ビームの安定度は同じ条件で測定した W-PE 薄板の数倍以上であった。さらに、電子線源の寿命が約 50% 延くなる効果もあつた。

実施例 2

1300~1500℃に加熱した電気炉内に、基板として黒鉛と Ni もしくは黒鉛とムライトを質き ZrC と CH_4 および H_2 の混合ガスを 2~6 時間通ることによつて基板上に太さ 1.5~1.0 mm で長さが 3~4 mm の ZrC ホイスカーパー成長させた。混合ガス中の ZrC と CH_4 との混合比 ZrC / CH_4 は体積比で 0.9~1 であり、 H_2 は

(11)

ホイスカーパー用いた PE 薄板は放電にも強く、鈑状チップが破壊し難いため、電子線源の寿命が倍以上に伸びる効果があることがわかつた。

実施例 3

実施例 2 と同様にして、 HfC と H_2 および CH_4 を用いた気相成長法により HfC のホイスカーパーを育成した。ホイスカーパーの育成温度は 1500~1800℃で、育成時間は 6 時間である。この結果、太さ約 1.0 mm で長さが 2~3 mm の HfC ホイスカーパーが得られた。X 線回折によると HfC ホイスカーパーの組成は $Hf_{0.1}C$ であり、ホイスカーパーの成長方向は $<111>$ であつた。ついで、実施例 1 と同様を方法で $Hf_{0.1}C$ ホイスカーパーを炭素ファイバメントに固定した。実施例 1 と同様にして、ホイスカーパーの先端部を沸騰液の電解液中で電解研磨により鈑状チップに加工して PE 薄板を作製した。 $<111>$ 方位の $Hf_{0.1}C$ ホイスカーパーを用いた PE 薄板の電子ビーム放射パターンは第 1 図 (b) に示した放射パターンと類似であり、鈑状チップの軸方位に高密度の電子ビームが放射されることがわかつた。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

(12)

特願昭 56-18336 (4)

全ガス量の約 9.5% とした。ホイスカーパーの方位は $<100>$ と $<111>$ の 2 種類あり、 ZrC のホイスカーパーの組成は $Zr_{0.1}C$ であつた。図 1-1 厚さ 0.2 mm、長さ 1.0 mm のカーボン・シートの中央に、接着材として未硬化のフラン樹脂に -325 メッシュの B_4C 粉末を 30% 加えた液で $Zr_{0.1}C$ のホイスカーパーを固定した。接着部を十分硬化させた後、実施例 1 と同様を方法で接着部を炭化した。実施例 1 と同様に、 $Zr_{0.1}C$ ホイスカーパーを沸騰液の電解液を用いて、電解研磨法により鈑状に加工した。

$Zr_{0.1}C$ の鈑状薄板の電子ビームの放射パターンは、第 2 図に示した $Ti_{0.1}C$ の放射パターンと類似であり、 $<111>$ 方位の鈑状チップからは軸方位にもつとも有効に電子が放射されることがわかつた。この $<111>$ 方位の $Zr_{0.1}C$ をエミッタとした PE 薄板を、W-PE 薄板を用いた電子顕微鏡の電子線源と交換して使用したところ、W-PE 薄板を用いた場合に比べて輝度が向上し電子顕微鏡の像の質が向上した。さらに $Zr_{0.1}C$

(13)

がわかつた。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

実施例 4

第 3 図に示す形の導電性支持体 1-2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、軸方向が $<111>$ なる結晶方位の $Ti_{0.1}C$ 単結晶ホイスカーパーを鈑状チップとしたエミッタを有する電子放射管を作製し、その特性を調べたところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。第 3 図において、1-1 は鈑状チップ、1-3 は接着材である。

以上の実施例で示したように、 NiC 型の結晶構造を持つ TiC , ZrC および HfC の場合、いずれも $<111>$ なる結晶方位の軸を持つ鈑状チップを用いることによつて、軸方位に高密度な電子ビームを放射させ得る PE 薄板を製造できることがわかる。なお、第 1 図 (a), (b) の基礎となつた電子ビーム放射パターンの写真から類推して、 $<111>$ 方位以外の $<331>$, $<441>$ などの方位にも強い電子ビームが放射されることがわかる。しかし、 $<331>$, $<441>$ などの

(14)

高次の指数を持つ方位を軸とするホイスカーは育成することが実質上困難である。仮に、溶融法で単結晶を作つても、これらの炭化物は非常に硬く、へき開しないので、特定の方位のチップに切出すのは非常に困難である。

また実施例に述べたN₂CL型の結晶構造の炭化物は、TiC-ZrC, TiC-HfC, TiC-ZrC-HfCなどの全系固溶体を作ることができるが、これらの針状チップについても同様の効果が期待される。

また本発明の電子放射装置の使い方においても、たとえばPE電極を加熱すると針状チップの表面に吸着するガス成分の量が少し、10⁻³ Torrのオーダーの真空中においても放射電流がより安定になることから、このようTbermal PE電極が使われるが、本発明の電子放射装置は高温度に連続加熱してもサーマル・ファゼンティングを起すことなくしかも蒸発し難いので、電子ビームを安定に取り出すのに非常に都合がよく、とくに調整を容易をもつてゐるものである。何様のこととは省化

(15)

第2図(a)は針状チップとして<100>なる結晶方位が軸方向であるTi_{0.8}Cホイスカ用いた電子放射装置の電子ビーム放射パターンであり、第2図(b)はその軸方向が<111>なる結晶方位の場合の電子ビーム放射パターン、第3図は本発明の他の実施例における電子放射装置を説明する島嶼図である。

各図において、1および11は針状チップ、2および12は導電性支持体、3および13は結合材である。

代理人 特許士 原田利幸

特開昭56-18336(5)

物についても言えるのである。

したがつて、針状チップの中心軸方向から高密度の均一な電子ビームが得られるためには、N₂CL型結晶構造の炭化物もしくは炭化物単結晶ホイスカの成長方位のうち、<111>方位の軸をもつ電子放射装置がもつとも望ましい。この<111>という特定方位に、触点の半分以下の低温で融着みなしに、過度の大きさに成長させた針状棒板を、ガラス状成膜の導電性支持体に保持せしめた構造によつて、本発明の電子放射装置は高真空中で高溫に加熱して針状棒板の清浄化を行なう事が可能になり、あるいはTbermal PE電極として使えるようになり、高密度の均一な電子ビームを容易に得ることが出来るようになるので、本発明は電子ビーム応用機器において、輝度、分解能の向上などの効果が得られる。故に、本発明は実用上有用なものである。

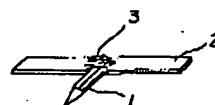
図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例における電子放射装置を説明する島嶼図、第1図(b)はその断面図、

(16)

第1図

(a)



(b)

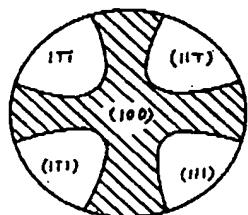


(17)

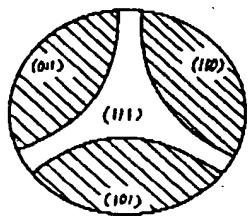
第 2 図

特開昭56- 18336(6)

(a)



(b)



第 3 図

